

УДК 541.64:547.1'128

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ

© 1996 г. Е. И. Алексеева, И. Ю. Рускол, С. Р. Нанушьян

Государственный научный центр Российской Федерации
“Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 26.12.95 г.

Исследована кинетика фотополимеризации олигооргансилоксанов, содержащих метакрилатные группы в боковой цепи. Показано, что эффективность процесса зависит от типа фотоинициатора и интенсивности облучения. Кислород является ингибитором фотополимеризации, и снижение его концентрации приводит к уменьшению времени подавления реакции и к увеличению глубины превращения. Установлены пути увеличения реакционной способности акрилат(метакрилат)содержащих олигосилоксанов.

Кремнийорганические олигомеры, имеющие в обрамлении основной силоксановой цепи акрилатные или метакрилатные группы, способны к фотополимеризации. Из патентной литературы известны примеры таких соединений, различающихся строением органического радикала и соответственно способом его введения. Однако имеется немного исследований кинетики процесса фотополимеризации силоксанакрилатов. Здесь необходимо отметить серию работ Muller с сотр. по кинетике фотополимеризации силоксанов, содержащих акрильные группы в обрамлении силоксановой цепи [1–5]. Было показано, что силоксаны с боковыми акрилатными группами ведут себя аналогично полифункциональным акрилатам, и скорость процесса описывается уравнениями

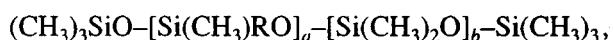
$$v = K(x)[M]^{\alpha}I^{\beta} \quad (1)$$

$$t_i = [Q]/v_0 = [Q]/f\Phi I, \quad (2)$$

где v – скорость полимеризации, $[M]$ – концентрация двойных связей, I – интенсивность поглощенного света, $K(x)$ – величина, зависящая от степени превращения, t_i – время ингибирования (время подавления реакции), $[Q]$ – концентрация ингибитора, Φ – величина квантового выхода реакции фотолиза инициатора, f – установочный коэффициент.

Такие системы характеризуются помимо скорости и времени ингибирования величиной конверсии x_{∞} и временем достижения максимальной скорости t_{\max} , которые также зависят от концентрации двойных связей, интенсивности света, характеристик фотоинициатора, присутствия и концентрации ингибитора и взаимосвязаны.

В настоящей работе проводили калориметическое исследование полимеризации силоксанметакрилата следующего строения:



где $R = CH_2=C(CH_3)COOCH_2$, $a = 20$, $b = 380$.

Цель работы – получить кинетические характеристики фотополимеризации указанного выше силоксана, содержащего боковые метакрилатные группы и показать, каким образом влияет изменение акрилат(метакрилат)содержащего радикала на параметры системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве фотоинициаторов использовали метиловый эфир бензоина (БМЭ), изопропиоловый эфир бензоина (БИПЭ) и диметоксифенил-акетофенон (ДМФАФ). Все фотоинициаторы – промышленные продукты; перед использованием их трижды перекристаллизовывали из метанола; характеристики фотоинициаторов соответствовали справочным данным.

Силоксан, содержащий метакрильные группы, получали путем каталитической полимеризации циклических и циклонейных силоксанов общей формулы $[Si(CH_3)RO]_n$, октаметилциклотетрасилоксана и гексаметилдисилоксана, как описано в работе [5]. Теоретическое содержание двойных связей – 0.06 моль/100 г силоксана, по данным ИК-спектра – 0.064 моль/100 г, по данным хим. анализа – 0.063 моль/100 г; $M \approx 3.0 \times 10^4$, кинематическая вязкость $\eta_{20} = 1400$ сСт.

Кинетические исследования проводили в соответствии с методикой [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные зависимости степени превращения и скорости процесса от времени приведены на рис. 1.

Для характеристики системы использовали следующие параметры: величину конверсии x_∞ , максимальную скорость реакции v_{\max} и время, необходимое для достижения максимальной скорости t_{\max} . Было изучено влияние на эти характеристики интенсивности света, выбора фотоинициатора и концентрации ингибитора – кислорода. Ранее [1–4] было показано, что выбор фотоинициатора оказывает сильное воздействие не только на величину скорости полимеризации, но также и на конверсию и время ингибирования. Чем больше квантовый выход реакции фотолиза инициатора, тем больше величина предельной конверсии, выше начальная скорость процесса и меньше время подавления реакции t_i . Следовательно, скорость реакции быстрее достигает максимальной величины ($t_{\max} \sim t_i$). Эти выводы полностью справедливы для изученной системы, что подтверждают данные таблицы.

Как видно, наиболее эффективным оказался ДМФАФ-фотоинициатор с наибольшей величиной квантового выхода. Наименее эффективен БИПЭ, что объясняется не только невысоким квантовым выходом, но и плохой растворимостью инициатора в силоксане.

Из таблицы также следует, что в атмосфере аргона эффективность процесса несколько возрастает (на ~30%), однако влияние кислорода не столь значительно.

Как следует из уравнения (1), существует зависимость между скоростью реакции и интенсивностью облучения. Эта зависимость отражена на рис. 2. Ранее было показано [1], что для фотополимеризации силоксанакрилатов экспоненциальный фактор β близок к единице вплоть до степени превращения $x = 0.5$. Таким образом, можно было бы ожидать прямолинейной зависимости между скоростью и интенсивностью облучения. Однако, как видно из рис. 2, уже при относительно невысоких значениях интенсивности скорость полимеризации достигает некоторой предельной величины и перестает расти. Мы полагаем, что это связано с тем, что изучаемая нами система имеет значительно более высокую исходную вязкость, и реакция начинает контролироваться диффузией уже при значительно меньшей степени превращения.

Согласно уравнению (2), между временем подавления реакции t_i ($t_i \sim t_{\max}$) и интенсивностью света существует обратная зависимость. На рис. 3 представлена данная зависимость для изученной системы. Наблюдается прямая зависимость между t_{\max} и обратной интенсивностью $1/I$, что полностью соответствует уравнению (2). При варьиро-

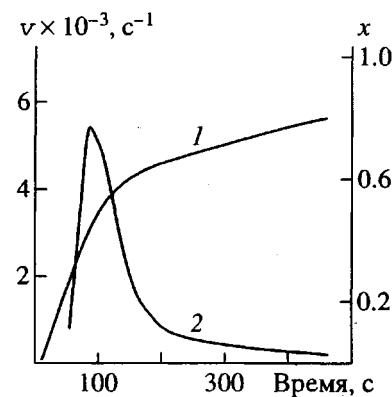


Рис. 1. Зависимость степени превращения x (1) и скорости реакции v (2) от времени для фотополимеризации силоксанметакрилата. Инициатор ДМФАФ, концентрация фотоинициатора 10^{-4} моль/г силоксана, $I = 2.5$ мВт/см², воздух.

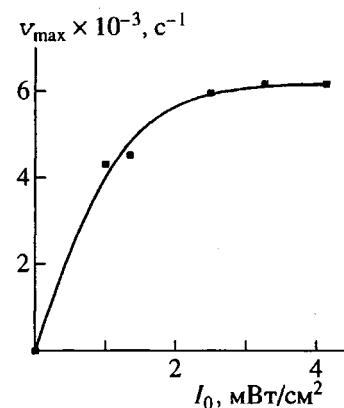


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости реакции фотополимеризации силоксанметакрилата v_{\max} от интенсивности света I_0 . Инициатор ДМФАФ, концентрация фотоинициатора 10^{-4} моль/г силоксана, воздух.

вании интенсивности облучения в атмосфере аргона угол наклона прямой значительно меньше, что также хорошо объясняется, если предположить, что ингибитором фотосшивания является кислород.

Зависимость конверсии x_∞ , максимальной скорости реакции v_{\max} и времени, необходимого для ее достижения t_{\max} от типа инициатора и атмосферного окружения (концентрация инициатора 10^{-4} моль/г силоксана, $I = 3.27$ мВт/см²)

Атмосфера	Инициатор	x_∞	$v_{\max} \times 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	$t_{\max}, \text{с}$
Воздух	ДМФАФ	0.86	6.1	43
	БМЭ	0.42	2.5	78
	БИПЭ*	0.22	1.3	113
Аргон	ДМФАФ	0.99	9.3	25
	БМЭ	0.77	3.5	59

* Фотоинициатор кристаллизуется.

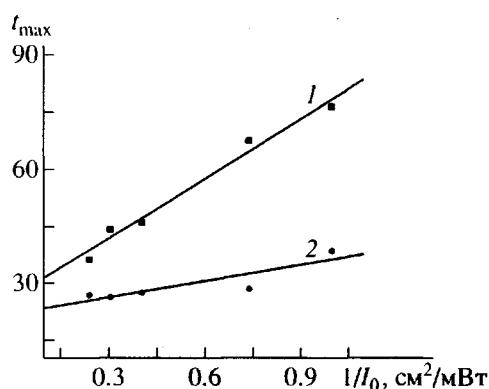


Рис. 3. Зависимость между временем достижения максимальной скорости t_{\max} и обратной величиной интенсивности облучения $1/I_0$ для фотополимеризации силоксанметакрилата. Инициатор ДМФАФ, концентрация фотоинициатора 10^{-4} моль/г силоксана. 1 – воздух, 2 – аргон.

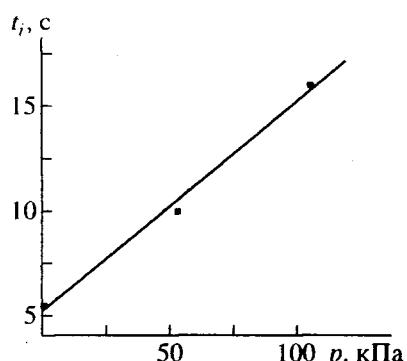
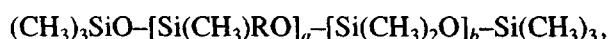


Рис. 4. Зависимость времени ингибирования реакции t_i от давления воздуха p .

Известно, что кислород хорошо растворяется в силоксанах, поэтому его концентрация пропорциональна парциальному давлению O_2 над раствором. Таким образом, проводя полимеризацию при пониженном давлении, можно наблюдать снижение времени ингибирования. Результаты такого опыта показаны на рис. 4. Эти данные подтверж-

дают, что основным ингибитором радикальной фотополимеризации силоксанметакрилата является кислород.

В литературе имеются работы [1, 2], посвященные кинетике фотополимеризации силоксанов с акрильными (метакрильными) группами в обрамлении силоксановой цепи. Наиболее подробно изучены силоксанакрилаты общей формулы



где $R = (CH_2)_n-O-(CH_2)_2-OCO-CH=CH_2$ и $n = 3$.

Имеются также данные [3] о скорости фотополимеризации силоксанметакрилатов аналогичного строения с $n = 2$ и 3. Анализ результатов фотоотверждения силоксанметакрилата с заместителем строения $(CH_2)-OCO-C(CH_3)=CH_2$ подтверждает заключение, сделанное Muller: на скорость фотополимеризации силоксанакрилатов(метакрилатов) влияет строение фрагмента, разделяющего атом кремния и акрилатную(метакрилатную) группу, причем увеличение длины углеводородной цепи и введение в нее атома кислорода приводят к повышению реакционной способности акрильной(метакрильной) группы.

Авторы приносят благодарность U. Muller за помощь и консультации в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller U., Strehmel B., Neuenfeld J. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. № 10. S. 439.
2. Muller U., Timpe H.J., Neuenfeld J. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 7. P. 621.
3. Muller U., Jockusch S., Hausler K.G., Timpe H.J. // Angew. Makromol. Chem. 1992. B. 200. S. 61.
4. Muller U., Vallejos G. // Angew. Makromol. Chem. 1993. B. 206. S. 171.
5. Алексеева Е.И., Нанушьян С.Р., Милявский Ю.С., Рускол И.Ю., Исаева Н.П., Киреева Л.В., Рясин Г.В. Заявка на патент РФ 94029121/33.
6. Timpe H.J., Strehmel B., Roch F.H., Fritzsche K. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. S. 238.

Photoinduced Polymerization of Methacrylate-Containing Oligoorganosiloxanes

E. I. Alekseeva, I. Yu. Ruskol, and S. R. Nanush'yan

State Research Center "Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds", sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

Abstract—The kinetics of photoinduced polymerization of oligoorganosiloxanes containing methacrylate groups in the side chains was studied. It was shown that the efficiency of the process depends on the type of photoinitiator and the intensity of irradiation. Oxygen functions as an inhibitor of photoinduced polymerization, and, as its concentration decreases, the time of suppression of the reaction reduces and the degree of polymerization decreases. Ways to enhance the reactivity of acrylate(methacrylate)-containing oligosiloxanes are discussed.